

# 非晶态 Nb 氧化物纳米薄膜可见光区的光致发光

陶淑芬 周效锋\*

(云南曲靖师范学院物理系, 云南 曲靖 655000)

**摘要** 在低真空及亚高温(200~300 °C)下,通过热氧化法在 Si 单晶基底上合成了呈准直阵列的锥形结构的氧化铌( $\text{NbO}_x$ )非晶结构纳米薄膜,薄膜经热处理后室温下在可见光区具有很好的光致发光。实验研究了退火温度与发光强度规律,对铌氧化物纳米薄膜的光致发光(PL)机制进行了初步分析和讨论。变功率光致发光(PL)实验有力地支持了初步讨论结果。

**关键词** 材料;光致发光;热氧化法;Nb 氧化物薄膜;非晶纳米材料

**中图分类号** O482.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092910.2934

## Photoluminescence of Amorphous Niobium Oxide Film in Visible Light Area

Tao Shufeng Zhou Xiaofeng

(Department of Physics, Qujing Normal College, Qujing, Yunnan 655000, China)

**Abstract** Niobium oxide amorphous films were deposited on silicon substrates at temperatures ranging from 200~300 °C by heating a pure niobium foil in a rough vacuum. The films were amorphous in structure and with morphology of vertically aligned nanocolumniations. This structure after annealing is of interesting photoluminescence property in the visible light range. The curve of emission intensity with annealing temperature of films was given. The mechanism for this photoluminescence (PL) behavior of the amorphous niobium oxide films was also investigated and discussed; the changed power PL experiment having supported the result forcefully.

**Key words** materials; photoluminescence; thermal-oxidation; niobium oxide films; amorphous nanomaterial

## 1 引 言

随着金属氧化物纳米结构器件得到越来越广泛的应用。金属氧化物纳米薄膜成为了目前研究的热点之一。铌氧化物纳米薄膜由于其优良的特性,被广泛应用于波导<sup>[1,2]</sup>、催化<sup>[3]</sup>、敏感元件<sup>[4,5]</sup>、电容器<sup>[6,7]</sup>以及其他电子器件<sup>[8]</sup>等。 $\text{NbO}$ 、 $\text{NbO}_2$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 是铌金属氧化物主要的三种稳定存在形式,其中以 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 最为稳定,故迄今为止关于 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 晶态薄膜为主的制备和性能讨论的文献报道较多。涉及到铌金属氧化物薄膜的光学性质也多见于其反射率和高折射率及其应用方面的报道<sup>[9,10]</sup>;本文将介绍铌金属氧化物纳米薄膜极具兴趣也极具潜在应

用价值的光致发光性质。

本工作利用简单的热氧化法镀膜技术,在 Si 单晶基底上获得了具有独特结构性能特点的氧化铌( $\text{NbO}_x$ )非晶纳米薄膜材料,薄膜经低温退火处理后室温下在可见光区具备非常显著的光致发光性能。

## 2 铌金属氧化物的制备及表征

### 2.1 非晶薄膜的制备及热处理

样品制备主要使用单晶 Si(001)作为基底,利用热氧化法镀膜技术,控制基片的温度可获得不同结构氧化铌薄膜

实验中单晶 Si(001)基底依次经丙酮、酒精、去

收稿日期: 2008-11-12; 收到修改稿日期: 2009-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(59671013)和云南省自然科学基金(2005A0080m-2)资助课题。

作者简介: 陶淑芬(1965—),女,高级实验师,主要从事光学、纳米非晶及低维材料等方面的研究。

\* 通信联系人: E-mail: zxf062006@163.com

离子水超声清洗后备用,将 Nb 金属片(纯度大于 99.9%,北京有色金属研究院提供)装在两个铜电极之间,基底放在距离金属片正上或下方约 1.5 cm 处。控制真空度使反应室处于在 1~2Pa 亚真空环境。在两电极之间加电压,产生一定电流通过金属片,利用电阻加热原理使金属片实现热蒸发,在基底上获得需要的沉积物。热氧化法镀膜过程中,金属氧化物膜的结构取决于蒸镀的环境,实验中控制基底的温度在 200 ℃ 以下可获得非晶结构氧化铌薄膜。

制备所得非晶态氧化铌薄膜,厚度一般约在 200~600 nm,表面光洁平整,有鲜艳的色彩光泽。

对制得的样品分别在  $4.0 \times 10^{-5}$  Pa 真空条件下以及大气环境下进行了热处理。为了了解样品在各种条件下的结构和性能特点,选用膜厚度相对均匀的同一样品切割成若干小块,以退火温度和时间为变量,分别采用定时变温和定温变时两种方式进行了系列的探索性退火实验。

## 2.2 检测分析

材料结构分析中,使用 Rigaku D/Max 2550 型衍射仪进行 X 射线分析:Cu 靶;功率 15 kW,步进  $0.02^\circ, 1^\circ/\text{min}, \theta \sim 2\theta$  联动系统探测范围:  $15^\circ \sim 65^\circ$ ;计算机控制数据处理;广角测量仪,闪烁计数器。

采用扫描电镜作材料的表面形貌的检测分析。实验使用 FEI-FEG-SIRION-200 场发射扫描电镜,工作电压:0.5~30 kV;分辨率:1.5 nm,二次电子(SE)探测(带背散射电子附件),配有 EDAX 型 X 射线能谱仪(EDS)测量。

室温下对原始非晶膜及退火处理过的样品作了光致发光(PL)谱分析,仪器采用 Renishaw-1000 拉曼光谱仪。激发光源选择 514 nm 激光,探测范围 517~1000 nm。

## 3 检测结果及初步分析

X 射线衍射(XRD)分析显示,实验条件下制备的样品均为非晶态,样品的衍射谱为典型的漫散包,如图 1 所示,图 1 中曲线(A)为原始非晶铌氧化物,曲线(B)为非晶铌氧化物 450 ℃/h 退火样品,曲线(C)为非晶铌氧化物 500 ℃/h 退火样品。在 450 ℃ 以下的退火样品没有明显晶化峰出现。500 ℃ 经 1 h 退火样品出现了明显晶化(图 1 中的退火样品均为在大气气氛下进行的),析出相为稳定的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  晶化相(card 30-0873)。

由形貌结构(SEM)分析可见:实验条件下制备

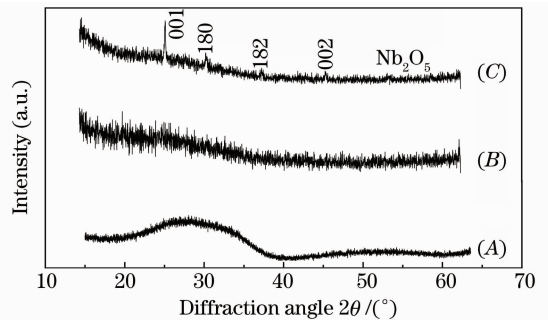


图 1 非晶铌氧化物原始样品及退火样品 XRD 谱  
Fig. 1 Amorphous niobium oxide and annealed samples of the original sample XRD spectrum

的非晶铌氧化物薄膜的厚度大约在 300 nm(图 2 给出了在硅单晶基片上经 15 min 沉积形成的铌金属氧化物薄膜样品的生长形貌特征在 80000 倍下的照片),薄膜是由致密的,呈阵列状的,直径在 20~100nm 之间的柱状自组织结构组成,在高倍放大下可以看到每个柱状结构是由尺寸更小的(十几到几十个纳米直径)团簇结构组成,在 300 ℃ 以下的退火样品在结构上都没有明显的改变。

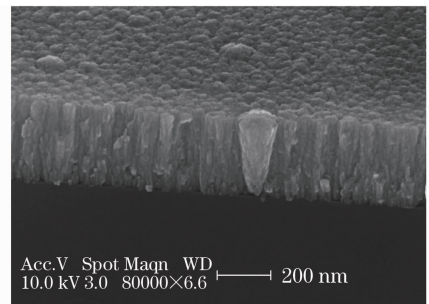


图 2 非晶铌氧化物薄膜表面 SEM 形貌  
Fig. 2 SEM of amorphous niobium oxide film on the surface topography

514 nm 激发光源下光致发光(PL)谱检测分析结果表明,原样一般发光都不是很好,偶尔会有 800 个计量单位强度的发光,真空退火样品的发光也没有明显改善,而在大气气氛下的退火样品则发光现象显著(以下若无特别说明,退火均指大气气氛下),已经看到的峰强最强可达二十几个计量单位强度。样品在可见光区出现红橙色发光,发光峰包较宽且很有特点。分峰拟合结果可明显看到发光峰包由 630(1.97 eV)~715 nm(1.74 eV)附近的两峰组成,如图 3 所示。

对于样品的光致发光现象,反复实验的结果表明,1 h 是较为适当的退火选择时间;为搞清样品发光与热处理温度的关系,采用了定时变温退火的系列实验,PL 检测表明,在激发光源一定的条件下,样

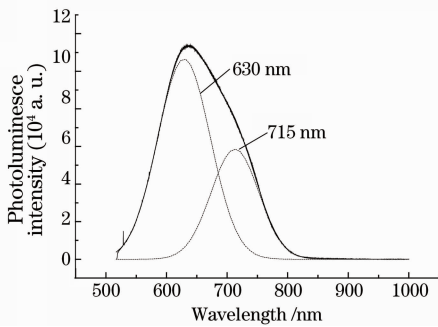


图3 非晶铌氧化物薄膜退火后 PL 谱

Fig. 3 PL spectrum of amorphous niobium oxide film after annealing

品在较低温区的退火处理后发光明显增强。受激发光的强度在样品的退火温度达  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  时开始明显增强,  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  以前发光强度随退火温度增加而单调加速增强, 图 4 给出了样品退火温度  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  步进,  $100\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  区间 PL 谱 P-T 关系曲线。曲线似符合某种函数规律, 每个实验点几乎都与光滑的函数曲线符合的很好。由曲线可见, 大约  $385\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近是 PL 谱的 P-T 曲线峰值,  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  后发光强度急剧减弱,  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  以后几乎就没有什么明显的光致发光现象了。为证实此实验曲线的可靠性, 选择  $385\text{ }^{\circ}\text{C}$  这个温度点对样品进行了退火和测试, 结果完全吻合。

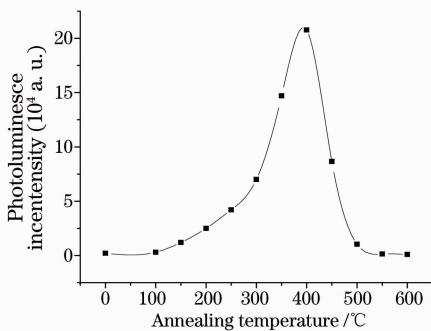


图4 非晶铌氧化物薄膜退火样品 PL 谱峰强度随温度变化规律

Fig. 4 The law of the PL peak intensity with temperature changes of amorphous niobium oxide film annealed samples

#### 4 非晶态薄膜的光致发光现象初步分析和讨论

进一步研究材料的光致发光现象及其机理是有意义的一项工作, 从一般原理上判断, 导致材料的光致发光的可能原因有: 带隙本征发光和缺陷发光<sup>[10~12]</sup>。那么, 样品的这种在可见光区发光的机理究竟属那一种呢, 文献[10]和针对性的实验均表明,

样品的本征发光带隙在  $3.7\text{ eV}$  附近(在  $325\text{ nm}$  激发光源下观测到了薄膜  $333\text{ nm}$  附近的本征发光, 与文献报导相吻合), 故  $514\text{ nm}$  激发光源的 PL 谱显示的  $\text{NbO}_x$  非晶薄膜在较宽的可见光区的发光显然不是来自于本征发光带隙, 根据不同退火样品的 PL 谱比较以及峰形特征情况, 可初步判断,  $\text{NbO}_x$  非晶薄膜的发光应该是来自缺陷的贡献。

作为这一推断的验证, 选择样品设计了系列的变功率 PL 实验。设计思想是: 既然可见光区的 PL 峰是缺陷引起的, 而缺陷浓度一定的, 只要激发光源的强度足够大, 缺陷光致发光强度总会趋于饱和, 显然, 不同退火温度下样品的缺陷浓度不同, 对应激发光强度的饱和阈值也就不同, 有文献报道的数据<sup>[12]</sup>从另一侧面证实了激发光强度的饱和阈值与缺陷浓度相关。于是, 可见光区的发光现象源于缺陷的判断就可以通过发光的饱和现象加以证实。

依据图 4 给出的 I-T 曲线规律, 实验选用  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  三个退火样品做  $514\text{ nm}$  变功率 PL 实验, 对实验得到的 PL 谱作了如图 4 所示分峰(取  $720\text{ nm}$  峰)处理, 积分强度为纵坐标, 激发光源功率为横坐标, 给出的 I-P 曲线规律如图 5 所示。

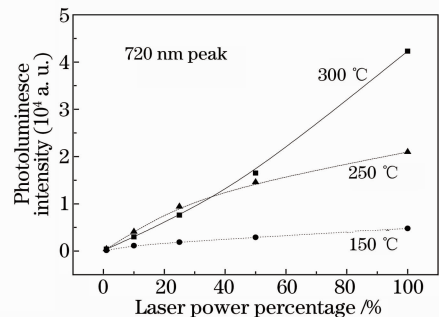


图5 样品的变功率 PL 分峰谱 I-P 变化曲线

Fig. 5 The I-P curve of samples PL spectrum in the change laser power

在仪器的工作电流下,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火样品的 I-P 曲线呈线性规律, 这是由于其缺陷浓度较大, 即使在满功率条件下仍未出现饱和迹象。而  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火样品缺陷浓度依次降低, 饱和迹象亦就愈趋明显。

$\text{NbO}_x$  非晶薄膜在退火过程中由于相转变, 造成许多的缺陷, 正是不同种类的缺陷对应产生了不同的光学带隙, 对应了较宽的可见光区的发光中心。

于是对  $\text{NbO}_x$  非晶薄膜样品可见光区的发光现象的机理可作如下的解释。样品类似于图 5 曲线给出的发光规律表明, 在较低的温度范围, 缺陷的浓度

是退火的温度的函数,随着退火温度的增加,缺陷浓度增加,其 PL 也在增强。当温度接近相变点附近,将对应产生最大量的缺陷,此时发光最强,而在靠近晶化点附近,原子接近重排完毕,缺陷会急剧的减少直至几乎完全消失,从而这种缺陷的发光也随之消失。

## 4 结 论

1) 热蒸发镀膜中,控制基片的温度可以获得不同结构的金属氧化物膜,基片温度控制在 300~400 °C 以下可以获得 NbO<sub>x</sub> 非晶薄膜样品。

2) 在 514 nm 激发光源下,NbO<sub>x</sub> 非晶薄膜大气氛下较低温区的退火样品在 630~715 nm 附近较宽可见光区的出现较强红橙发光峰包,而 NbO<sub>x</sub> 非晶薄膜原始样可见光区的发光则并不理想。

3) 在 630~715 nm 附近可见光区较强的光致发光来自于 NbO<sub>x</sub> 非晶薄膜缺陷的贡献。

4) NbO<sub>x</sub> 非晶薄膜的 PL 峰分布及强弱随退火温度的变化规律与相变中缺陷产生的过程以及浓度有关,变功率的 PL 实验 I-P 曲线规律对此给出了清楚的解释。

## 参 考 文 献

- 1 R. I. Aagard. Optical waveguide characteristics of reactive DC-sputtered niobium pent oxide films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1975, **27**(11): 605~607
- 2 Yasuyoshi Saito, Tadashi Shiosaki. Second harmonic generation in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin-film optical waveguide deposited on LaTaO<sub>3</sub> substrate by RF magnetron sputtering[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*,

- 1992, **31**(9B): 3164~3169
- 3 Sun G Y M. Mechanical and thermal properties of graphite fiber reinforced cordierite ceramics matrix composite[J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, **18**: 647~649
- 4 Michitaka Ohtaki, Jun Peng, Koichi Eguchi *et al.*. Oxygen sensing properties of Ti-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[J]. *Sensors Actuators B*, 1993, **14**(1-3): 495~496
- 5 M. Z. Atashbar, H. T. Sun, B. Gong *et al.*. XPS study of Nb-doped oxygen sensing TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **326**(4): 238~244
- 6 J. L. Kimmel, R. W. Kitchell, J. A. Fife. Methods to partially reduce a niobium metal oxide and oxygen reduced niobium oxides for capacitor anodes[P]: USA, US 6373685 B1. 2002: 04~16
- 7 B. T. Boiko, V. R. Kopach, S. M. Melentjev *et al.*. Comparison of the degradation modes in sandwich structures including amorphous oxides of niobium and tantalum[J]. *Thin Solid Films*, 1993, **229**(2): 207~215
- 8 V. L. S. Teixeira da Silva, M. Schmal, S. T. Oyama. Niobium carbide synthesis from niobium oxide: study of the synthesis conditions, kinetics, and solid-state transformation mechanism [J]. *J. Solid State Chemistry*, 1996, **123**(1): 168~182
- 9 M. Ghanashyan Krishna, A. K. Bhattacharya. Thickness and oxygen pressure dependent optical properties of niobium oxide thin films[J]. *International J. Modern Physics B*, 1999, **13**(4): 411~418
- 10 S. Venkataraj, R. Drese, Ch. Liesch *et al.*. Temperature stability of sputtered niobium-oxide films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(8): 4863~4871
- 11 Chen Zhe, Xie Hong, Yan Youwei. Influence of Ba/Mg ratio on crystal structure and luminescent characteristics of Eu<sup>2+</sup>-doped (Ba<sub>x</sub>Mg)<sub>2/(x+1)</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub> blue-emitting phosphors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 111~115  
陈 哲,谢 鸿,严有为. Ba/Mg 比值对 (Ba<sub>x</sub>Mg)<sub>2/(x+1)</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>·Eu<sup>2+</sup> 晶体结构和发光特性的影响[J]. *光学学报*, 2007, **27**(1): 111~115
- 12 Li Chengren, Song Shide, Zhou Songqiang *et al.*. Investigation of laser annealing on Yb-Er co-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(7): 1322~1325  
李成仁,宋世德,周松强 等. 镱铒共掺 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜激光退火研究 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(7): 1322~1325